# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-036831

(43) Date of publication of application: 07.02.2003

(51)Int.Cl.

H01M 2/16 H01M 2/18 H01M 10/08 H01M 10/10 H01M 10/12

(21)Application number: 2001-220885

(71)Applicant: FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

(22)Date of filing:

23.07.2001

(72)Inventor: KANO TETSUYA

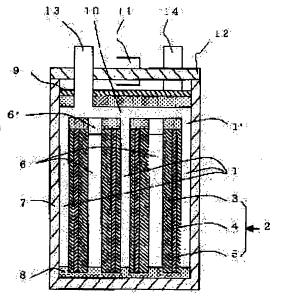
NOGUCHI HIROMASA

# (54) SEALED LEAD STORAGE BATTERY HAVING GEL ELECTROLYTE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealed lead storage battery superior in discharge and chargedischarge cycle life performances which battery has a gel electrolyte, by improving separator arrangement and gel contents.

SOLUTION: The sealed lead storage battery comprises: a separator 2 constituted of a thick mat-like sheet 3, a thin porous sheet 4 with a large average pore size, and a thin porous layer 5, a group of small projections or ribs; and the gel electrolyte 8 composed of a dilute sulfuric acid, and fine silica powders of less than 10 wt.%, a small quantity of soluble sulfates and phosphoric acid of 0.75 wt.% to 4.0 wt.%, wherein the gel electrolyte 8 is filled at least almost in the separators and around electrode plates, and the electrode plates are arranged in a strongly pressed state.



#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-36831 (P2003-36831A)

(43)公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	3	F I			テーマコード(参考)		
H01M	2/16			H 0 1 M	2/16		1	_	5 H O 2 1
		**					I	7	5H028
		•					F	?	
	2/18				2/18		F	3	
	10/08				10/08				
			審査請求	未請求 請求	找項の数3	OL	(全 6 ]	頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-220885(P2001-220885)

(22)出願日 平成13年7月23日(2001.7.23)

(71)出願人 000005382

古河電池株式会社

神奈川県横浜市保土ケ谷区星川2丁目4番

1号

(72)発明者 加納 哲也

福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6

古河電池株式会社いわき事業所内

(72)発明者 野口 博正

福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6

古河電池株式会社いわき事業所内

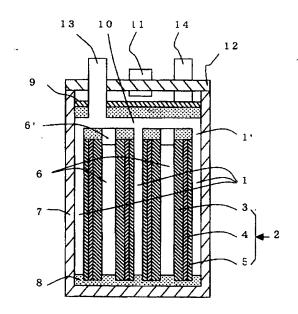
最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 ゲル状電解液をそなえたシール形鉛蓄電池

# (57)【要約】 (修正有)

【課題】 セパレータ構成とゲル内容の改良とによって、放電性能と充放電サイクル寿命性能の優れたゲル状電解液をそなえたシール形鉛蓄電池を得る。

【解決手段】 厚いマット状体3と、薄くかつ平均孔径の大きなシート状多孔板4と多孔薄層5または小突起群あるいはリブ群とをセパレータ2とし、少量の可溶性硫酸塩と0.75質量%以上4.0質量%以下のリン酸とを添加した、10質量%未満のシリカ微粒子と希硫酸とからなるゲル状電解液8を、少なくともセパレータと極板群周囲の大部分に配するとともに、強く圧迫された状態で極板群を形成している、ゲル状電解液をそなえたシール形鉛蓄電池。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 直径10μm以上25μm以下のガラス長 繊維または合成樹脂繊維を主体とする厚み 0.5㎜以上 のマット状体と最大孔径50μ៧以下でかつ平均孔径2 μm以上であるとともに含有シリカ量が15質量%以下 である厚み0.5㎜未満のシート状多孔板を互いに当接 させるかまたは一体化させてセパレータとし、少量の可 溶性硫酸塩と、0.75質量%以上4.0質量%以下の望 ましくは1.0質量%以上3.0質量%以下のリン酸と、 10質量%未満の望ましくは5.0質量%以上8.0質量 %以下のシリカ微粒子とを含む希硫酸とからなるゲル状 電解液を、少なくとも該セパレータの空孔内および極板 群周囲のセル内空間の大部分に配するものであって、該 極板群は、正極板と負極板をセパレータを介して交互に 積層してなり、その正極板はセパレータのマット状体に 圧接していることを特徴とするゲル状電解液をそなえた シール形鉛蓄電池。

【請求項2】 セパレータのシート状多孔板の、マット 状体が当接していない他面に、直径10μ៧以上25μm 以下のガラス長繊維または合成樹脂樹脂を主体とする厚 み0.5mm未満の多孔薄層を配置・当接させるかまたは 一体化させたことを特徴とする請求項1に記載のゲル状 電解液をそなえたシール形鉛蓄電池

【請求項3】 セパレータのシート状多孔板の、マット 状体が当接していない他面に、高さ0.5mm未満の小突 起群あるいはリブ群をに一体に形成したことを特徴とす る請求項1に記載のゲル状電解液をそなえたシール形鉛 蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ゲル状電解液をそなえたシール形鉛蓄電池、特にセパレータを含む極板群とゲル状電解液の内容とに関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】酸素サイクル反応によるシール形鉛蓄電池は、すでに一般化しており、各種の用途に用いられている。その経緯をみると初めに電解液をゲル状とするゲル式が商品化され、つぎに電解液量を減らして多孔性のリテーナマットに含浸させるリテーナ式が開発され、現在では性能面からこれが主流となってきている。従来から採用されてきたゲル状電解液をそなえたシール形蓄電池ではセパレータ部の主な構成は次の通りである。

- 1. 直径1mm以上の孔を穿孔した波形板の両面に、それぞれ正・負極板に当接させる薄い布状体を配したもの。
- 2. リブ付多孔板のリブ面側に薄いガラスマットを配
- し、ガラスマットを正極板に当接させたもの。
- 3. リブを有する平均孔径2μm未満の微孔性多孔板で、リブ群を正極板に当接させたもの。
- 4. 直径 1 mm以上の孔を穿孔した波形板だけを用いたもの。

5. 平均直径 1 μm以下のガラス短繊維を主体とするリテーナマットを用いてシリカ量を少なくした、どちらかと言えばリテーナ式に近いもの。

2

【0003】上記5を除くゲル式蓄電池では、高圧迫状 態で組立ててあるリテーナ式蓄電池と異なって、これら のセパレータ構成を有する極板群の正・負極板の全面を 強く圧迫することができない。したがって正極活物質へ の圧迫力が小さくて、正極板の劣化による短寿命が問題 であった。これを解消するために、ゲルを構成するシリ カ濃度を10質量%以上に高くするとともに、リン酸を 添加することが多く、その結果として極板間のイオンの 移動が阻害され、かつ硫酸量が少なくなって放電性能が リテーナ式蓄電池のそれよりも劣るという問題があっ、 た。また最近では、据置用、小形可搬用および電気自動 車用などの用途で、蓄電池を横置きにして使用する例が でてきている。この場合には極板が水平に配列すること になり、極板の重力によって極板群の底部で、すなわ ち、ストラップで固定される極板耳の反対部分で極板間 隔が維持できずに狭くなるという問題が発生した。

【0004】さらに、平均孔径が2μm未満の微孔性多孔板をセパレータに用いるものでは、正極板から発生した酸素ガスが該セパレータを透過・拡散することが難しく、密閉反応効率が低くなり、他方、直径1mm以上のように大きな孔を穿孔した波形セパレータを用いるものでは、正・負極板の短絡の発生が該孔部で生じるという問題があった。

【0005】尚、平均直径1μπ以下のガラス短繊維を主体とする表面積が極めて大きなリテーナマットをセパレータとし、電解液にシリカ微粒子と希硫酸とからなるゲルを用いるゲル式蓄電池では、シリカ微粒子がリテーナマットの繊維表面に沈着して多量に失われるので、ゲル状を充分には示さないという問題があった。さらにシリカ粉末を15質量%以上含むセパレータを用いる場合にも、該シリカ粉末上にシリカ微粒子が沈着してしまう欠点があった。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明は片面に正極板を 圧接する直径10μm以上25μm以下のガラス長繊維ま たは合成樹脂繊維を主体とする、厚み0.5mm以上のマ ット状体を配置・当接させるか、または一体化させた最 大孔径50μm以下でかつ平均孔径2μm以上であるとと もに、シリカ量が15質量%以下である厚み0.5mm未 満のシート状多孔板をセパレータとし、少量の可溶性硫 酸塩と、0.75質量%以上4.0質量%以下の望ましく は1.0質量%以上3.0質量%以下のリン酸とを含 む、10質量%以上3.0質量%以下のリン酸とを含 む、10質量%未満の望ましくは5.0質量%以上8.0 質量%以下のシリカ微粒子と希硫酸とからなるゲル状電 解液を少なくとも該セパレータの空孔内および極板群周 囲のセル内空間の大部分に配するものであって、負極 板、セパレータおよび正極板は相互に強く圧迫された状 態で極板群を形成していること、特に直径10μm以上25μm以下のガラス長繊維または合成樹脂繊維を主体とする、厚み0.5mm未満の多孔薄層をシート状多孔板の他面に配置・当接させるかまたは一体化させること、さらに高さ0.5mm未満の小突起群あるいはリブ群を、シート状多孔板の他面に一体に形成させることによって、従来のゲル状電解液をそなえたシール形鉛蓄電池の課題を解決するものである。

#### [0007]

【作用】本発明になるゲル状電解液をそなえたシール形 10 鉛蓄電池は、次に示す作用を有する。

- (1) 負極板、マット状体を有するセパレータおよび正極板は相互に強く圧迫された状態で極板群を形成しているから、正極板は劣化が抑えられて、長寿命である。
- (2) 蓄電池を横置きにしても、極板群は初めから強く 圧迫された状態で組立てられているから、正・負極板の 間隔は一定に保つことができる。
- (3)セパレータとして平均直径2μm以上の、やや大きな孔を有する薄いシート状多孔板と孔の大きなマット状体とを用いているから、正極板から発生する酸素ガスはセパレータを容易に透過して負極板へ達することができるので、高い密閉反応効率が得られる。
- (4)セパレータのシート状多孔板の孔は、最大直径5 〇μm以下であり、正・負極板の短絡の発生を防ぐこと ができる。これには少量の硫酸塩と適量のリン酸の添加 の効果も寄与している。
- (5) ゲル状電解液を構成するシリカ微粒子の量は、1 0質量%未満であり、多くないので、放電性能が優れている。
- (6)セパレータのマット状体を構成する繊維の直径が 10~25 kmと太くてその表面積は小さく、しかもセパレータのシリカ粉末は15質量%以下で少ないので、ゲル状電解液を構成するシリカ微粒子が繊維やシリカ粉末へ沈着して固定される量は少なく、電解液はゲル状態を充分に保持できる。
- (7) ゲル状電解液に少量の硫酸塩と0.75質量%以上のリン酸とを含むので充電時にはリン酸が正極板へ移行して、格子の腐食および活物質の軟化を防ぐことができ、しかも放電時には硫酸濃度が低くなっても、少量の硫酸塩に加えて戻ってきたリン酸の作用で電解液はゲル状態を保ち、鉛イオンの溶出・短絡を防ぐことができる。

#### [0008]

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図1によって説明する。1は負極板、1 、は負極板の耳、2はセパレータであり、直径10~25 $\mu$ mのガラス長繊維または合成繊維を主体とする、厚み0.5 $\mu$ m以上の厚いマット状体3と、最大孔径50 $\mu$ m以下でかつ平均孔径2 $\mu$ m以上であり、厚み0.5 $\mu$ m未満の薄いシート状多孔板4と、直径10~25 $\mu$ mのガラス長繊維または合成繊維

を主体とする厚み O.5 mm未満の多孔薄層 5 とからな る。これらはその順序に貼り付けて一体となっている。 マット状体3および多孔薄層5は、直径10~15μm のガラス長繊維をランダムに配向させた湿式法によるマ ット、あるいは直径約20μmのガラス長繊維を2種類 の異なる方向に配向させた乾式法によるマットが好まし く、これは少量の合成樹脂などで繊維間を固着してマッ ト状体とする。多孔薄層5はシート状多孔板4と一体に 形成した高さ0.5㎜未満の小突起群、または高さ0.5 mm未満のリブ群に置き換えてもよく、さらにこれを無く してもよい。シート状多孔板4は鉛蓄電池で一般に用い られている抄紙式のセパレータのうち、厚みが0.5㎜ 未満のものが適用できるが、特に0.15~0.4㎜のも のが好ましい。この素材は親水性ポリエチレン繊維を主 体とし、少量の合成樹脂繊維と硬化剤と珪藻土その他の シリカ粉末とからなるが、本発明の蓄電池に用いるもの はシリカ粉末が少なくシート状多孔板の15質量%以 下、望ましくは10質量%以下であること、平均孔径は 2μπ以上であることが必要である。ポリエチレンと多 量のシリカ微粉末とからなる平均孔径2μπ未満の押出 法による微孔セパレータは、密閉反応効率が低くて耐久 性能上から使用できない。なお最大孔径は50μm以下 であることが短絡発生の防止のために必要である。また シリカ粉末が多いと、ゲル状を構成するシリカ微粒子を 沈着・固定してその量を減らしてしまうので好ましくな い。6は正極板、6′は正極板の耳である。負極板1と 正極板6の格子基板には、アンチモンを実質的に含まな い鉛合金、例えばPb-Ca-Sn-Al合金を用いる。負極 板1、セパレータ2および正極板6はこの順序に積層 し、マット状体3を正極板6に当接させて相互に強く圧 迫させた状態で極板群を形成させ、電槽7内に収納して

【0009】極板群と平行な電槽壁面は極板群を強く圧迫するとともに、数セルを横積みにしたときに、上のセルの重力で凹まないようにするために充分に大きな曲げ強度を有することが望ましい。ただし、蓄電池群を金属製の箱や枠体によって保持する場合には、電槽壁面の曲げ強度はやや小さくてもよい。

【0010】8はゲル状電解液で、10質量%未満の、 望ましくは5.0~8.0質量%のシリカ微粒子と希硫酸 とを主成分として構成されるが、少量の可溶性硫酸塩、 例えば約1質量%の硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸リチウム、硫酸アルミニウムなどと、0.75 質量%以上で4.0質量%以下の望ましくは1.0~3.0質量%のリン酸とを含むものであり、これらの硫酸塩 とリン酸とは蓄電池性能面から必要な成分である。前者 は蓄電池が過放電状態となってゲル状電解液中の硫酸が 消費されたとき、電解液を良好なゲル状態に保つととも に、極板から鉛イオンが溶出して短絡を生じることを防 く効果がある。後者は充電状態のときに正極板へ移行し

てリン酸鉛となり、格子の腐食を防ぐとともに活物質の 軟化・脱落を防ぐ効果がある。その添加量は0.75質 量%未満かあるいは3.0質量%を大幅に超えて、例え ば、4.0質量%を超える場合にはむしろ蓄電池寿命に 対し悪影響を及ぼす。このリン酸は放電によって正極板 から電解液へ戻り、電解液の硫酸濃度が低下したとき に、電解液のゲル状を保つ作用を持っている。尚、前述 の硫酸塩とリン酸とに代えて、リン酸塩例えばリン酸ナ トリウム、リン酸マグネシウム、リン酸リチウム、リン 酸アルミニウムなどを添加しても、これ等はゲル状電解 液中で解離し各イオンとして存在するので、同じ意味と なる。さらにリン酸は充電によって正極板へ移行するか ら、有効な添加量は正極板の厚さや正極活物質量に対す る電解液量の比率によって若干は変動する。極板が薄い ほど、また電解液量の比率が小さいほど有効なリン酸量 は多くなる傾向がみられた。

【0011】このゲル状電解液8は、極板群の周囲の空 隙とセパレータ2の空孔の大部分に充填された状態で配 されており、正・負極活物質の空孔内にも一部分は存在 している。

【0012】ゲル状電解液は直径5~40nmのシリカ 微粒子を水に分散させた、たとえば商品名スノーテック スという、コロイダルシリカと希硫酸とを混合したゾル 状物をセル内に注入し放置すれば得ることができる。コ ロイダルシリカと希硫酸の混合物は、初めは低粘度のゾ ル状であり、セパレータの大きな空孔内には容易に含浸 させることができる。正・負極板の活物質には比較的大 きな空孔と微細な空孔とが混在している。したがって、 ゾル状電解液のシリカ微粒子といえども水分子と弱くで はあるが結合して水和物となっておりいてその寸法はか なり大きいから、活物質の微細な空孔内へは入ることが できず、大きな空孔だけに含浸される。

【0013】その結果として、極板表面の近傍において は、調合した量よりも多量のシリカが存在する。セル内 に注入されたシリカと希硫酸とを含むゾルは、放置によ ってシリカの酸素と硫酸の水素との間にファンデアワー ルス結合が形成されてゲル化する。この結合力は弱いの で、ゲルを機械的、物理的に刺激するとゾル状になると いう搖変性を示す。なおコロイダルシリカの微粒子は、 個々に独立して存在するものよりも、糸状、リング状あ 40 るいはかご状などのように、多数が連結するもののほう が、シリカ量を少なくしても固いゲル状態を示すので好

【0014】9はガラスまたは合成樹脂からなる繊維、 あるいは合成樹脂の発泡体などからなるブロック状体 で、ゲル状電解液の側端部や上端部に配置されており、 ゲル状電解液を押さえて保護するとともに、極板群など から発生する少量の離しょう液を保持する機能を持って いる。

気弁、(12)は上蓋、(13)は負極端子、(14) は正極端子である。

[0016]

【実施例】次に本発明になるゲル状電解液をそなえたシ ール形鉛蓄電池の充放電サイクル寿命性能を、従来のゲ ル式シール形およびリテーナマット式のそれと比較して 18 m

【0017】極板群の内容は、厚み3.0㎜の正極板6 枚と厚み2.1mmの負極板7枚とからなる、5時間率放 電容量が約20アンペアードアワー (Ah) の単セル構成 で、正・負極板間、すなわちセパレータ部の厚みは2. 2mmとし、これらの値はすべての供試蓄電池で同一とし 

【0018】また、正・負極板はタンク化成とした。こ れはリン酸を含む希硫酸中では、正極板の化成時におけ る電流効率が低くなるためである。尚、正・負極板の格 子にはPbーCaーSnーA1合金を用いた。さらにシート状 多孔板としては、最大孔径が25μm、平均孔径は約1. Oμmの親水性ポリエチレン繊維を主体とする従来から セパレータとして用いられているもののなかから、シリ カ量が少なくて約5質量%であり、かつ厚みが0.2㎜ の薄いものを選んで主に用いた。マット状体としては直 径が19μmのガラス長繊維を主体とする乾式法による マットを、多孔薄層には直径が12μmのガラス長繊維 を主体とする湿式法によるマットをそれぞれ用いた。マ ット状体は、シート状多孔板の厚みと多孔薄層の有無に 応じて、その厚みを調整して変え、電解液を含まない組 立時の圧迫度を30kg/dm²以上に、ゲル状電解液を含浸 させた状態で10kg/dm2以上に保った。実施例および 比較例の各供試蓄電池におけるセパレータ構成およびゲ ル組成は表1に記載の通りである。実施例は $N \circ 1 \sim N$ o. 9、比較例はNo. 10~No. 14である。 【0019】従来例の供試蓄電池No. A~Cはゲル式

で、セパレータ部分の構成としては、Aは直径1.5mm の孔を有する厚み1.6㎜の波形穿孔板の両面に厚み 0.3mmの合成樹脂繊維による不織布を貼り付けたも の、Bは高さ1.5mmのリブを片面にO.2mmのリブを他 面に有する、基板の厚みがO.5mmで平均孔径1.0μm 未満の微孔性多孔板で1.5㎜のリブを正極板に向けた もの、Cは平均直径O.7μmのガラス繊維からなるリ テーナマットからなるものである。又、従来例の供試蓄 電池No. Dはリテーマット式で、平均直径1 km以下 のガラス短繊維からなるリテーナマットを用いたもの で、それぞれ試験した。尚、電解液にはすべて希硫酸に 硫酸ナトリウムを1.0質量%溶解させた。

【0020】蓄電池の充放電サイクル条件は、放電は2 0Aで0.5h、充電は2.0Aで5.5hとし、雰囲 気温度は室温とした。 蓄電池性能は20A放電で終止電 圧を1.50V/セルとしたときの容量を求めて確認 【0015】(10)は負極ストラップ、(11)は排 50 し、蓄電池の寿命は放電容量が初期の値の60%となっ

4. 17.

医设备 写有异语

たサイクル数で評価した。尚、蓄電池は横置きとし、極 \*【0021】 板が水平になるように設置した。 \* 【表1】

表 1	供試蓄電池の内容と性能	Ē
-----	-------------	---

供試 容電池	No.	セパレータ			ゲル組成 (%)		性能(比)	
		シート状多孔板厚	シート状多孔板平均孔径	多孔薄層厚	リン酸量	シリカ量	初期容量比	サイクル寿命
<b>灾</b> 瘾例	1	0,45 (mm)	5 (μm)	なし	1. 0	6.0	108	210
	2	0. 2	5	なし	1. 0	6. C	107	190
	3	0. 2	5	0. 5 (mm)	1. 0	6. 0	110	250
	4	0. 2	5	なし	0. 75	6. 0	107	110
	_ 5	0. 2	5	なし	2. 0	6. D	106	145
	6	0. 2	5	なし	3. 0	6. 0	103	120
	7	0. 2	5	なし	1.0	5. 0	110	130
	8	0. 2	5	なし	1.0	8. 0	105	195
	9	0. 2	5	なし	1.0	9. 5	100	135
比較例	1.0	0. 7	5	なし	1. 0	6. 0	90	90
	11	0. 45	1>	なし	1.0	6. 0	102	55
	1 2	0. 2	5	なし	0. 4	6. 0	106	25
	1 3	0. 2	5	なし	5. 0	6. 0	92	80
	14	0. 2	5	なし	1.0	13.0	70	95
従来例	A '	[9" A式: 0. 3mm 厚の不織布+穿孔板+0. 3mm 厚の不識布]			1.0	10.0	100	65
	В	リ A式:平均孔径 1.0 μm 未満の厚み 0.5mm の離孔シート, リプ付]			1.0	10.0	98	75
	С	[ダル式:平均直径 0.7 µ n のガラス臓療からなるリテーオマット]			1.0	5. 0	97	90
	D	[ワテ・ナマット式(平均直径 1 μπ以下のガラス繊維からなるリテーナマット)]			0	0	110	100

注:初期容量は従来何書電池Aの値を100とし、外別寿命は従来何書電池Dの値を100として、それぞれ比率で示した。

【0022】供試蓄電池の構成・内容と初期容量および 20%4)では、むしろ劣っていた。尚、本発明になるゲル状充放電サイクル寿命の比較試験の結果を表1にまとめて 電解液をそなえた蓄電池では、シリカ微粒子の量を5. 示す。 0質量%のように少なくしても、セバレータを構成する

【0023】従来形のゲル状電解液を用いた蓄電池AおよびBでは、極板への圧迫が不充分で、正極板の劣化と極板間隔の低下によって短寿命であった。表面積の大きなリテーナマットをセパレータに用いるとともに電解液をゲル状としたCでは、極板の間隔は保持できたが、リテーナマットとゲルを構成するためのシリカ微粒子とが重複しており、そのため硫酸量が少なくなって初期性能が劣るとともに、寿命性能も悪かった。また表面積の小さなガラスマットを正極板に当接させて強く圧迫した構成としても、シート状多孔板の厚みが0.7mm(比較例No.10)のように大きなものでは、その部分の多孔度が低くて電気抵抗が大きくなるとともに、酸素ガスの移動が妨げられて、初期容量と寿命性能のいずれも悪くなった。

【0024】ゲル状電解液に添加するリン酸量の影響を見ると0.75~3.0質量%のとき(実施例No.4~No.7)に著しく長寿命であり、初期性能も優れていた。リン酸量が0.4質量%のとき(比較例No.12)に短寿命である。理由はわからないが、5.0質量%のように多量に添加した電池(比較例No.13)では、鉛の溶解・折出によって、ゲルに生じている亀裂にそって微小な短絡が観察された。またゲルを構成するシリカ量の影響をみると初期容量はシリカ量が多いものほど小さくなり、特に約1.0質量%を超えて多くしたもの(比較例No.14)では、著しく低下した。

【0025】寿命性能はシリカ量が5~8質量%の範囲 (実施例No.1~No.8)では、多いほど長寿命で

: 55-5

20※4)では、むしろ劣っていた。尚、本発明になるゲル状電解液をそなえた蓄電池では、シリカ微粒子の量を5.0質量%のように少なくしても、セパレータを構成するシート状多孔板に含まれるシリカ粉末の量が少なくて、しかもマット状体の繊維直径が太くその表面積が小さいので、シリカ微粒子はセパレータに洗着して固定される量が少なく、充分に良好なゲル状を呈していた。

【0026】なお、シート状多孔板に含まれるシリカ粉末の量が15質量%を超えて多量の場合には、ゲル状電解液のシリカ微粒子を5.0重量%としたときにゲル状態が柔らかく不良となったので、蓄電池での実験は行わなかった。

#### [0027]

【発明の効果】本発明はゲル式蓄電池において、セパレータ構成および添加剤を含めたゲル内容を改良することにより、初期性能を低下させることなく、その寿命性能を著しく改良したものである。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】 要部縦断面図である。 【符号の説明】

144.000 PHO 1

40 1 ・・・負極板

1′ · · · 負極板耳

2 ・・・セパレータ

3 ・・・マット状体

4 ・・・シート状多孔板

5 · · · 多孔薄層

6 · · · 正極板

6′ · · · 正極板耳

7 ・・・ 電槽

8・・・ゲル状電解液

あったが、13.0質量%の蓄電池(比較例No.1 ※50 9・・・ブロック状多孔体

特開2003-36831

10

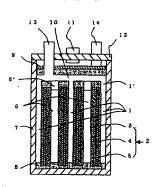
10・・・負極ストラップ

11・・・排気弁 12 · · · 上蓋

13・・・負極端子 14 · · · 正極端子

【図1】

(6)



# フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ HO1M 10/10

HO1M 10/10

10/12

10/12

G

Fターム(参考) 5H021 AA06 BB02 BB11 CC02 CC03

CCO4 CCO5 CCO9 EE02 EE22

EE23 EE28 EE33 HH01 HH03

НН06 НН10

5H028 AA01 AA05 AA06 CC02 CC05

CCO8 CC24 EE02 EE05 EE08

FF02 FF09 FF10 HH02 HH05